

SHAPE MEMORY RESIN MOLDED FORM HAVING SELF-HEAT BUILD-UP PROPERTY

Patent number: JP2239930
Publication date: 1990-09-21
Inventor: MATSUKI TOMIJI; KUWATA JOSHIN
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- **International:** B29C61/00; B32B7/02; B32B27/18; C08J7/04
- **European:**
Application number: JP19890063240 19890314
Priority number(s): JP19890063240 19890314

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2239930**

PURPOSE: To efficiently restore the shape at a time of molding by heat evolution conduction of electricity by coating synthetic resin contg. caused by conductive particles on a shape memorizable resin molded form having the property capable of restoring the shape by heating and imparting self-heat build-up thereto. **CONSTITUTION:** A shape memorizable resin molded form is constituted of a molded form obtained from a block copolymer of both a PBT-based segment and poly (epsilon-caprolactone) or a PEG-based segment, etc. On the other hand, conductive resin is preferably constituted by incorporating conductive particles such as carbon particle into synthetic resin which holds stable performance at the temp. capable of restoring the shape of shape memorizable resin of a thermoplastic type and also is excellent in adhesive property, flexing resistance and friction resistance. The title resin molded form is completed by coating this conductive resin at one or more layers on the surface of the shape memorizable resin molded form. Thereby the shape at a time of molding can be efficiently restored by heat evolution due to conduction of electricity to the molded form without impairing the shape memorizability and mechanical properties of resin in itself.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-239930

| | | | |
|--------------|------|---------|----------------------|
| ⑬ Int. Cl. 6 | 識別記号 | 序内整理番号 | ⑭ 公開 平成2年(1990)9月21日 |
| B 32 B 27/18 | J | 6762-4F | |
| B 29 C 61/00 | | 7446-4F | |
| B 32 B 7/02 | 104 | 6804-4F | |
| | 105 | 6804-4F | |
| C 08 J 27/18 | Z | 6762-4F | |
| C 08 J 7/04 | D | 7446-4F | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体

⑭ 特願 平1-63240

⑮ 出願 平1(1989)3月14日

⑯ 発明者 松木 富二 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

⑯ 発明者 桑田 浄伸 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

⑯ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体

2. 特許請求の範囲

加热によって形状が復元する性質を有する形状記憶性樹脂成形体に、導電性粒子含有合成樹脂を被覆してなる自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体、特に通電によって樹脂成形体自身を発熱・昇温させ、成形時の形状に復元させることができる形状記憶性樹脂成形体に関するものである。

[従来の技術]

形状記憶とは材料が元(成形時)の形状を記憶しており、低温あるいは高温下で変形しても加热すると元の形状に戻る現象のことである。

近年、ポリノルボルネン、トランスポリイソブレン等の上記現象を有する形状記憶樹脂がいくつ

か発表されている(特開昭59-53528号公報、同62-86025号公報)。これらは、従来の形状記憶合金に比べて安価であり、その特異的な特性を利用してエレクトロニクス、メディカル、自動車関連部品、建築分野等から注目されている。

一方、本発明者らの提案に係るポリエステル系形状記憶性樹脂もある。

[発明が解決しようとする課題]

上記ポリノルボルネン、トランスポリイソブレン、ポリエステル系樹脂等の形状記憶性の発現手段について検討中のところ、その樹脂成形体表面に導電性成分含有合成樹脂層を被覆しておき、通電発熱によって成形体の形状を復元させることができるのである。すなわち、本発明の課題は形状記憶性樹脂成形体への通電発熱によって成形時の形状を効率的に復元させることにある。

[課題を解決するための手段]

本発明の上記課題は、加热によって形状が復元する性質を有する形状記憶性樹脂成形体に、導電

性粒子含有合成樹脂を被覆してなる自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体よって解決することができる。

先ず、本発明の自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体（以下、単に本発明樹脂成形体という）について説明する。

すなわち、本発明における形状記憶性樹脂成形体を構成する樹脂としては、ポリノルボルネン系、トランスポリイソブレン系、ポリスチレン-ポリブタジエン系、ポリウレタン系など公知の形状記憶性樹脂、さらにはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート（以下、PBT という）あるいはポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステルセグメントと、ポリ（ε-カプロラクトン）等の脂肪族ポリラクトンまたはポリエチレングリコール（以下、PEG という）セグメント等から構成された形状記憶性ポリエステル系プロック共重合体が例示できるが、これらの形状記憶性樹脂のうち、特に好ましい樹脂はPBT系セグメントと、ポリ（ε-カプロラ

- 3 -

7～12重量部がより好ましい。前記5重量部より少なくなると、抵抗値が高くなるので単位容積当りの発熱量が低下し、また前記15重量部を超えると、樹脂分が不足するので均一な被覆がし難く、しかも耐屈曲性、耐摩擦性等の機械的強度が低下する傾向がある。本発明樹脂成形体は上記の樹脂成形体表面に導電性樹脂を1層以上被覆させたものであるが、成形体の外径や抵抗値のバラツキを抑えるためには、2～4層程度被覆させるのが好ましい。このとき、導電性樹脂中の導電性粒子量を各層毎に変えることができる。

該導電性樹脂の抵抗値は、樹脂中の導電性粒子量、被覆層数、層の厚さおよび成形体の形状などに応じて適宜設定すればよいが、実用的な抵抗値は好ましくは成形体1ユニット当り1～100 KΩ、より好ましくは5～50 KΩである。

また本発明樹脂成形体は場合によりその表面を絶縁材料で被覆したり、温度制御装置を組み込んでおいても差支えない。

このように、本発明樹脂成形体はその表面に導

クトン）あるいはPEG系セグメント等とのプロック共重合体から得られる成形体である。

一方、本発明において導電性粒子含有合成樹脂（以下、単に導電性樹脂という）として用いる合成樹脂としては、前記形状記憶性樹脂の形状復元できる温度（通常は50～100℃）にて安定した性能を保ち、かつ接着性、対屈曲性、耐摩擦性などの優れた樹脂ならば特に制限はないが、好適な樹脂としてはポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルエラストマー樹脂等が挙げられ、これらの樹脂のうち、特に好ましい樹脂は熱可塑性タイプのものである。

またこれらの樹脂に含有させる導電性粒子としては、通常はカーボン粒子や金属粒子、金属酸化物粒子が使用される。カーボンの場合、より微細な粒子とすることができるので好ましい。粒子径としては、通常20～40μmのものが好ましく使用される。その使用量は、前記合成樹脂固形分100重量部当り、5～15重量部が好ましく、

- 4 -

電性樹脂を被覆しておくため、通電発熱により成形時の形状を効率的に復元させることができる。

次に、本発明樹脂の製法についてPBTとPEGを主成分とするポリエステル系形状記憶性樹脂を例に説明する。

すなわち、PBTとPEGを主成分とするポリエステル系形状記憶性樹脂の製法例としては、

①テレフタル酸の低級アルキルエステル、過剰量の1,4-ブタンジオール、およびPEGを触媒の存在下に加熱してエステル交換反応し、得られる生成物を重縮合する方法

②テレフタル酸、過剰量の1,4-ブタンジオール、およびPEGを触媒の存在下に加熱してエステル化反応し、次に重縮合する方法

③上記の反応において、PEGを重縮合反応開始直前に添加し、重縮合する方法

④予めPBTを作っておき、それにPEGを添加してエステル交換反応させる方法などがある。

この際、上記プロック共重合体はPEG成分の

- 6 -

共重合比率やPEGの数平均分子量を適切に選定するのが好ましい。

すなわち、上記ブロック共重合体において、PEG鎖長が長い程、PBT成分との相溶性が低下し、PEG数平均分子量が大きいときにはPEG共重合量が多い領域しか相溶化しない。このためPEGの数平均分子量と共重合量とは、

$$\text{PEGの数平均分子量} - 200 [\text{PEG共重合量}] \leq 4000$$

但し、PEG共重合量は重量%
を満足させることが好ましい。

一方、PEG鎖が短い程、結晶化しにくい。このためPEGの数平均分子量が小さいときは低融点セグメント中のPEG成分を多目とし、

$$\text{PEGの数平均分子量} + 25 [\text{PEG共重合量}] \geq 3300$$

但し、PEG共重合量は重量%
を満足させることが好ましい。

このとき、PEG成分の共重合量は60重量%～95重量%の範囲が好適である。

- 7 -

成形体を導電性樹脂液に浸漬するか、あるいは樹脂成形体に導電性樹脂液を塗布する等が最も一般的である。

なお、本発明樹脂成形体には、樹脂の合成時ないし導電性材料の被覆時などに酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤などの耐熱耐光性の安定剤を含有させることができるとし、また耐加水分解改良剤、着色剤（顔料、染料）、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填材、滑剤、離型剤、核剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有させることもできる。

[実施例] .

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。
本例中の「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」である。

実施例 1

テレフタル酸、1,4-ブタンジオール、および触媒としてテトラブチルチタネート、モノブチル錫オキサイドから通常の重合方法に従ってPBTを得た。次にこのポリマ20重量部にε-カプロラ

また上記エステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応においては、好ましい触媒例として、テトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートなどの如きチタン化合物、シュウ酸チタンカリの如きシュウ酸チタン金属塩、ジブチルズオキサイド、ジブチルスズラウレートの如き有機スズ化合物、その他鉛、マグネシウム、リチウム、マンガン等金属の弱酸塩等を挙げることができる。

さらに上記エステル交換反応またはエステル化反応は、約150～260℃の温度で常圧あるいは若干の減圧下で行ない、その後引続き行なう重縮合反応は、減圧下約200～300℃の温度とするのが一般的である。さらに必要に応じて固相重合を組合せて目的とするブロック共重合体、即ち、ポリエステル系形状記憶性樹脂とすることもできる。

上記ポリエステル系形状記憶性樹脂成形体の表面には、前述したようにカーボン粒子などを含有する導電性樹脂を、好ましくは2～4層程度被覆させるが、その被覆手段としては、例えば該樹脂

- 8 -

クトン114重量部を添加し、窒素ガス雰囲気下240℃で、約1時間加熱混合することにより重合反応を行ない、目的の熱可塑性ブロック共重合体を作製した。このものはポリマ中のPBTセグメント含量が約15重量%，ε-カプロラクトンセグメント含量が約85重量%であった。

一方、平均粒径40mμのカーボン粒子を10%含有するポリエステル型ポリウレタン樹脂（大日精化（株）製）をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドとの重量比80:20の混合溶媒に濃度24重量%となるように均一に溶解させた。このようにして得た懸濁液の粘度は、B型粘度計で測定したところ、30℃の下で45ボイズであった。

上記の懸濁液を攪拌しながら、その中に上記のブロック共重合体を溶融射出成形した幅20mm、長さ50cm、幅10mmのシート状成形体を浸漬・通過させ、成形体の全体が均一に被覆されるよう導電性樹脂の付着量を調節した。その後、100℃に保った熱風乾燥機で乾燥処理し、該成形体

- 9 -

- 10 -

の周りにカーボン粒子含有の約0.4mm平均厚さの導電層を被覆させ、外観的に凹凸が見られるサンプルを得た。

次に、このサンプルについて上記の同一懸濁液中に全く同一手法で約0.3mm平均厚さの導電層を被覆させた。外観的に凹凸斑の小さいものであり、この断面は外周辺にカーボン粒子層が観察されるサンプルを得た。

この形状記憶性樹脂のシート状サンプルを約80℃の温水中で変形させた後、そのまま冷水に浸した。シートは変形した状態で室温下数日間以上全く変形しなかった。この変形したシートの両端部に電極をセットし、30Vの通電で約60℃以上に発熱すると、成形時の形状に復帰することを確認し、通電発熱によって形状記憶性の発現を検証することができた。

実施例 2

テレフタル酸、1,4-ブタンジオール、および触媒としてテトラブチルチタネート、モノブチル錫オキサイドから通常のエステル化反応を行ない、

- 11 -

導電性樹脂を被覆するため、樹脂本来の形状記憶性および機械的物性を損わず、成形体への通電発熱によって成形時の形状を効率的に復元させることができる。従って、本発明樹脂成形体は、例えばエレクトロニクス、メディカル、自動車関連部品、建築分野等において好適に利用できる。さらに、繊維、布帛、不織布、およびシート等の分野においても、優れた性能を発揮することができる。

特許出願人 東レ株式会社

- 13 -

その生成物を予め数平均分子量約4000のPEGを仕込んである重合缶へ移行した。さらに触媒としてテトラブチルチタネート、安定剤として“イルガノックス”1010を添加し、通常の重合反応に従ってポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体を作製した。このものはポリマ中のPBTセグメント含量が約20重量%、PEGセグメント含量が約80重量%であった。

次に、得られたブロック共重合体に、実施例1と同様に、シート状成形体として、カーボン粒子含有の樹脂導電層（厚さ；約0.6mm）を被覆した。

このシートについて、約80℃の温水中で変形させ、そのまま冷水に浸した。シートは変形した状態で室温下数日間以上全く変形せず、またこの変形シートは30Vの通電で約60℃以上に発熱すると、成形時の形状に復帰した。これによって本発明樹脂成形体の通電発熱によって形状記憶性の発現を検証することができた。

【発明の効果】

本発明の形状記憶性樹脂成形体は、その表面に

- 12 -

手続補正書

1.8.17
平成 1年 8月 17日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年 特許願 第63240号

2. 発明の名称

自己発熱性を有する形状記憶性樹脂成形体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区日本橋室町二丁目2番1号
名称 (315) 東レ株式会社
代表取締役社長 前田勝之助



4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する請求項の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

方 式 査



明細書中

(1) 第2頁, 第9行目

「上記ポリノルボルネン、……」の前に下記記載を挿入する。

「しかしながら、通電によって成形体を発熱・昇温させて元の形状に復元させるような用途分野で、成形時に導電材（例えばカーボン粒子、発熱抵抗線など）を含有させた場合、成形工程が複雑になって、成形性が悪くなるばかりか、十分な発熱性を得るために多量のカーボン粒子を含有させる必要性から、樹脂の強度・伸度などの機械的物性が低下して脆い成形体になったり、またカーボン粒子の分散が不均一になり発熱むらが生じて形状復元が不充分になる問題があつた。

「このような状況にあって、本発明者らは樹脂の成形工程を簡略化し、樹脂本来の物性を保持できる」

(2) 第7頁, 第9行目

「4000」を「-4000」と訂正する。

(3) 第9頁, 第8~9行目

「ジブチルスズ」の前に「モノブチルスズオキサイド、」を挿入する。

(4) 第9頁, 第7行目

「帯電防止剤、導電剤」を削除する。

以 上